

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 5.761

N° 1.433.497

Classification internationale

C 23 c



Procédé de dépôt d'une couche protectrice sur une pièce métallique par une méthode en phase vapeur. (Invention : Georges, Maurice, Célestin, Alois GAUJE.)

SOCIÉTÉ NATIONALE D'ÉTUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION
résidant en France (Seine).

Demandé le 16 février 1965, à 15^h 18^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 21 février 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 14 de 1966.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention est relative à un procédé de dépôt en phase vapeur d'une couche protectrice métallique sur des métaux ou des alliages, notamment d'une couche d'aluminium, ledit dépôt étant en particulier destiné à protéger les métaux ou les alliages de l'oxydation et de la corrosion gazeuse à haute température.

Une telle protection est en particulier recherchée pour un grand nombre de machines thermiques dont le rendement est conditionné par leur température maximale d'entrée, cette dernière étant limitée par la tenue des matériaux constitutifs des pièces les plus exposées à la chaleur et aux contraintes. L'invention est particulièrement applicable, quoique non exclusivement, à certains éléments ou pièces de turbomachine tels que les chambres de combustion, les ailettes fixes ou mobiles de la turbine, les écrans thermiques, les éléments de tuyères, etc. Ces pièces sont le plus souvent réalisées en alliages réfractaires forgés ou moulés à base de nickel ou de cobalt avec généralement de fortes proportions de chrome, molybdène, tungstène, etc. Ces alliages présentent une exceptionnelle rigidité dimensionnelle à haute température ce qui leur permet de n'accuser que des déformations limitées sous l'effet des contraintes mécaniques et thermiques, mais par contre leur tenue à l'oxydation et à la corrosion par les gaz chauds est très insuffisante et ne permet pas une exploitation satisfaisante de la très bonne résistance au fluage à haute température de ces alliages, d'où la nécessité de protéger ces alliages réfractaires contre l'oxydation et la corrosion par les gaz chauds au moyen d'un revêtement de la surface des pièces avec un métal ou un alliage pouvant donner naissance à une couche protectrice par formation d'oxydes stables

à la température de fonctionnement desdites pièces ou par l'établissement d'une barrière de diffusion pour l'oxygène et les autres éléments corrosifs des gaz chauds. Cette couche protectrice doit par ailleurs présenter une bonne adhérence à l'alliage de base et ne pas s'écailler sous l'effet des déformations d'origine mécanique ou thermique.

Des procédés de dépôt très divers ont été utilisés dans le but précédent, la plupart faisant intervenir la diffusion à haute température et en atmosphère halogénée du métal à déposer, le métal d'apport et la pièce à recouvrir étant en contact.

Conformément à la présente invention, les pièces métalliques, notamment en alliage réfractaire à base de nickel et de cobalt, qui doivent être revêtues d'une couche protectrice sont soumises dans une enceinte appropriée chauffée à haute température, à l'action d'un halogénure volatil à la température de ladite enceinte, du métal à déposer, cet halogénure volatil pouvant être dilué par un gaz inerte ou réducteur et étant formé par réaction à haute température d'un corps convenable sur un donneur contenant le métal à déposer, de préférence un alliage avec au moins un des métaux constituant l'alliage réfractaire à protéger, de sorte que le métal à déposer soit transféré sur les pièces uniquement en phase gazeuse, sans contact solide-solide entre le donneur et lesdites pièces. Le donneur peut être réutilisé un très grand nombre de fois en régénérant au besoin la teneur en élément halogène.

En ce qui concerne l'efficacité de la protection, il est préférable de choisir comme métal d'apport l'aluminium en raison des excellentes couches protectrices qu'il procure en surface de l'alliage réfractaire en s'alliant avec lui. Il est préférable en ce sens à d'autres métaux comme le chrome, par exem-

ple, parce qu'il procure aux pièces protégées une longévité bien plus grande que ce dernier. Par exemple, dans le but de fournir un élément de comparaison, on peut dire qu'un alliage réfractaire à base de cobalt connu comme présentant une assez forte sensibilité à l'oxydation et contenant approximativement 60 % de cobalt, 20 % de chrome, 10 % de tungstène, 0,5 % de carbone et des éléments divers, protégé par un dépôt de chrome obtenu en atmosphère halogénée, accuse une perte globale de 50 à 60 g par mètre carré au bout d'un cycle comprenant au total quatre maintiens successifs de 24 h à 1 100 °C en atmosphère oxydante, maintiens séparés par de brefs retours à la température ambiante, ceci dans le but d'obtenir des effets de chocs thermiques. Le même alliage protégé selon l'invention par un dépôt d'aluminium accuse après le même essai un gain de poids inférieur à 10 g par mètre carré. L'addition simultanée d'aluminium et de chrome ou bien d'aluminium, de chrome et de silicium ou de toute autre addition multiple d'éléments connus pour leur aptitude à protéger les métaux et alliages contre l'oxydation et la corrosion à température élevée, ne donne pas des résultats supérieurs à ceux obtenus par l'addition de l'aluminium seul. Il est donc préférable de se limiter au dépôt d'une couche protectrice d'aluminium seul, d'une part dans un but de simplification, d'autre part, après constatation du fait que dans les procédés proposés pour le dépôt simultané de plusieurs éléments, l'aluminium est toujours et de loin l'élément majoritaire effectivement présent dans le dépôt réalisé. L'efficacité d'un tel dépôt pouvait donc légitimement être attribuée principalement au rôle de l'aluminium. Cette hypothèse s'est trouvée fortement étayée par l'excellente tenue à l'oxydation obtenue par l'enrichissement superficiel des pièces par l'aluminium seul conformément à la présente invention.

Le procédé de la présente invention permet d'obtenir des couches protectrices en surface des pièces réellement liées au métal de base par suite de la formation d'un alliage entre le métal de base et celui que l'on dépose. Les couches protectrices obtenues ont des surfaces lisses, exemptes d'excroissances locales, ce qui est très important car on a constaté que, en dehors des défauts de géométrie et d'aérodynamisme qu'elles entraînent, ces irrégularités correspondent à des variations brusques de la concentration locale de l'élément d'apport. Ces différences d'enrichissement superficiel liées aux rugosités, conduisent à des résistances inégales vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion. Pour ces raisons le procédé de l'invention est particulièrement avantageux car il permet l'obtention d'un dépôt lisse et sensiblement uniforme quelle que soit la forme de l'objet à recouvrir.

La description qui va suivre en regard des des-

sins annexés, donnés à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent tant du texte que des dessins faisant bien entendu partie de ladite invention.

La figure 1 est une vue schématique en coupe verticale d'un mode de réalisation du procédé de l'invention.

La figure 2 est une vue schématique en coupe verticale d'un autre mode de réalisation du procédé de l'invention.

Sur la figure 1, une enceinte 1 dont la forme dépend de celle du four 2 qu'on utilise et de celle des pièces à revêtir, est munie d'un couvercle 3 qui n'a pas besoin d'être étanche. Les pièces à protéger 4 sont suspendues à un support 5 de telle sorte qu'elles soient écartées du donneur 6. Celui-ci est séparé de l'espace contenant les pièces à revêtir par des parois 7 comportant des perforations. On évite ainsi tout contact solide-solide entre les pièces et le donneur. La distance entre les pièces à revêtir et la charge d'alliage-donneur peut varier de un à plusieurs centimètres sans que l'épaisseur et la qualité du dépôt obtenu soient influencées. Le transport de l'élément protecteur de la charge d'alliage-donneur 6 sur les pièces 4 s'effectue donc bien uniquement par l'intermédiaire d'un gaz, à savoir l'halogénure du métal à déposer qui est formé pendant le chauffage.

Le donneur est un alliage contenant comme premier constituant principal un ou plusieurs des éléments de base de l'alliage à recouvrir par exemple du cobalt, du nickel, du chrome, du fer, etc., et comme deuxième constituant le métal à déposer qui est de préférence l'aluminium seul. Etant bien entendu qu'on ne mentionne pas les impuretés classiques et courantes introduites par les fournitures commerciales de ces matériaux. Dans le cas où le métal à déposer est l'aluminium seul, sa teneur dans le donneur peut varier par exemple de 6 à 50 % et de préférence entre 30 et 40 %.

L'alliage-donneur peut être sous une forme quelconque allant de la poudre très fine à de gros morceaux.

Un des avantages particuliers de la présente invention est de rendre inutile grâce à l'emploi d'un alliage donneur décrit ci-dessus, l'addition d'un composé inerte tel que de l'alumine en grains par exemple, à l'alliage-donneur à base d'aluminium pour éviter l'agglomération de celui-ci. Cette agglomération est très gênante car elle empêche la libre circulation des gaz et la participation active de toute la masse du donneur placée dans l'enceinte.

Une fois la charge constituée comme on l'a indiqué ci-dessus, on introduit un élément halogéné de préférence du fluor ou du chlore à l'état gazeux, ou une combinaison d'un halogène, fluor ou chlore par exemple, avec le métal à déposer ou avec de

l'ion ammonium. La teneur en élément ou combinaison halogéné par rapport à la masse totale du donneur n'est pas critique, et peut varier par exemple de 0.1 % à 1 % en poids.

L'enceinte 1 ainsi garnie de son donneur, de son élément halogéné et de ses pièces à recouvrir, est placée dans un four 2 dont l'atmosphère peut être constituée par un gaz neutre comme l'argon, ou par un milieu réducteur comme l'hydrogène ou l'ammoniac craqué.

La température de chauffage est réglée de façon à provoquer une tension de vapeur suffisante de l'halogénure du métal à déposer, formé par réaction à chaud entre l'halogène et l'alliage-donneur, dans l'enceinte 1, ainsi qu'une diffusion simultanée assez profonde dans les pièces du métal déposé à leur surface par décomposition de l'halogénure métallique.

La durée du chauffage à la température choisie permet de régler, de façon très précise, l'épaisseur du dépôt ainsi que la teneur en métal d'apport de l'alliage superficiel formé.

A titre indicatif, la température peut varier dans le cas de l'aluminium entre 950 et 1 200 °C environ et la durée pratique de maintien à cette température est comprise entre 1 et 5 h environ.

La détermination de l'épaisseur du dépôt est effectuée suivant un compromis entre une durée ultérieure de protection à chaud et une résistance à l'écaillage lors des effets de chocs thermiques, aussi grandes que possible. En général, l'épaisseur du dépôt est comprise entre 0.025 et 0.100 mm, et de préférence entre 0.04 et 0.07 mm.

On peut effectuer de nombreuses opérations de revêtement successives en utilisant toujours la même charge. L'expérience montre en effet qu'on obtient dans chaque cas la même épaisseur de dépôt, toutes choses restant égales par ailleurs. Il suffit seulement de régénérer en partie l'élément halogéné, en effet, ce dernier peut s'échapper du fait de la non-étanchéité du couvercle de l'enceinte et il importe donc de maintenir sa concentration à un niveau suffisant. Cette concentration est d'ailleurs faible comme on l'a vu plus haut, étant donné que les éléments halogènes ne servent qu'au transport du métal à déposer et sont continuellement régénérés au cours des réactions.

Dans le mode de réalisation représentée sur la figure 2, l'enceinte unique de la figure 1 est scindée en deux enceintes distinctes 1 et 8.

L'enceinte 8 destinée à recevoir le donneur 6 est placée dans un four 9, cette enceinte est munie à deux de ses extrémités opposées d'une entrée de gaz 10 à deux tubulures 11 et 12 et d'une sortie de gaz 13. La sortie de gaz 13 fait communiquer l'enceinte 8 avec l'enceinte 1 et est entourée soit d'un calorifugeage, soit d'un dispositif de chauffage 14.

L'enceinte 1 placée à l'intérieur du four 2, ren-

ferme le support 5 des pièces à revêtir 4, et comporte une sortie de gaz 15, ainsi qu'une porte de chargement avec un joint 16 approprié assurant une étanchéité suffisante, tout en permettant des chargements et des déchargements aisés.

On introduit l'halogène (fluor ou chlore par exemple) sous forme d'un courant gazeux, à l'entrée 10 de l'enceinte 8 au moyen de la tubulure 12. Cet halogène peut être mélangé avec un gaz neutre ou réducteur (argon, hydrogène, etc.) appelé « gaz porteur », afin de réaliser une dilution convenable et, en même temps, assurer un entraînement des gaz. Ces gaz plus ou moins riches en halogène gazeux, passent au travers du donneur 6 placé dans l'enceinte 8, celle-ci étant chauffée à une température suffisante pour que la production d'un halogène volatil ait lieu. Le courant gazeux passe alors dans la deuxième enceinte 1 pour être mis au contact des pièces à revêtir qui y sont contenues, cette enceinte 1 étant portée à une température suffisante pour que la décomposition de l'halogénure du métal à déposer se produise au contact des pièces à revêtir et que le métal, une fois déposé, diffuse dans les pièces, de la surface vers le cœur de celles-ci.

Le conduit 13 est aménagé de façon que la température régnant à son intérieur, soit suffisante pour éviter toute réaction ou décomposition prématurée au sein du mélange gazeux qui y circule, en général cette température est au moins égale à celle de l'enceinte 8.

Le gaz porteur et l'halogénure métallique en excès sortent par le conduit 15 et traversent des absorbeurs convenables permettant de recycler cet excès si besoin est, à l'aide des procédés industriels bien connus et non décrits ici. A titre indicatif, la température des enceintes peut être maintenue entre 950 et 1 200 °C environ, la température de la première enceinte 8 étant inférieure à celle de la seconde enceinte 1.

Bien entendu, on peut apporter à ce mode de réalisation de nombreuses modifications sans sortir pour cela du cadre de la présente invention. En particulier l'arrivée du gaz porteur peut se faire à la sortie de l'enceinte 8 au lieu d'être à son entrée. De même, la position des deux enceintes n'est donnée qu'à titre d'exemple non limitatif, tant en ce qui concerne leur position relative que la position verticale ou horizontale de chacune d'elles.

Les pièces en alliage réfractaire protégées selon le procédé de l'invention présentent une tenue excellente durant plusieurs centaines d'heures à des températures de l'ordre de 1 100 °C.

Il est bien évident que le procédé de l'invention peut être réalisé de diverses façons en introduisant des variantes telles que le dépôt d'un alliage au lieu d'un métal unique et qu'on ne sortira pas pour cela du cadre de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° Un procédé de protection des pièces métalliques, notamment en alliage réfractaire à base de nickel ou de cobalt, dans lequel les pièces qui doivent être revêtues d'une couche protectrice sont soumises dans une enceinte appropriée chauffée à haute température, à l'action d'un halogénure volatil à la température de ladite enceinte, du métal à déposer, cet halogénure volatil pouvant être dilué par un gaz inerte ou réducteur et étant formé par réaction à haute température d'un corps convenable sur un donneur contenant le métal à déposer, de préférence en alliage avec au moins un des métaux constituant l'alliage réfractaire à protéger, de sorte que le métal à déposer soit transféré sur les pièces uniquement en phase gazeuse, sans contact solide-solide entre le donneur et lesdites pièces.

2° Un procédé selon 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou en une quelconque combinaison :

- a. Le métal à déposer est l'aluminium;
- b. Le corps capable de former l'halogénure du métal à déposer est un halogène tel le fluor ou le chlore;
- c. La température de chauffage est généralement comprise entre 950 et 1 200 °C;
- d. La durée de chauffage est généralement comprise entre 1 et 5 h;
- e. Le corps capable de former l'halogénure du

métal à déposer est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 1 % en poids environ par rapport au donneur;

3° Un dispositif de mise en œuvre du procédé selon 1° ou 2°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

- a. Les pièces à revêtir, le donneur, l'halogène et le gaz de dilution sont placés dans une même enceinte;
 - b. Les pièces à revêtir et le donneur sont séparés par une cloison permettant le passage des gaz, tout en empêchant un contact solide-solide entre le donneur et les pièces;
 - c. L'atmosphère régnant dans l'enceinte est confinée;
 - d. Le chauffage de l'enceinte est effectué en la plaçant dans un four;
 - e. Les pièces à revêtir et le donneur sont placés dans des enceintes distinctes reliées par un conduit;
 - f. Les enceintes sont parcourues par une atmosphère constamment renouvelée au moyen d'une circulation de gaz;
- 4° Les articles traités par le procédé de la présente invention.

SOCIÉTÉ NATIONALE D'ÉTUDE
ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION

Par procuration :
L.-A. DE BOISSE

Fig.: 1

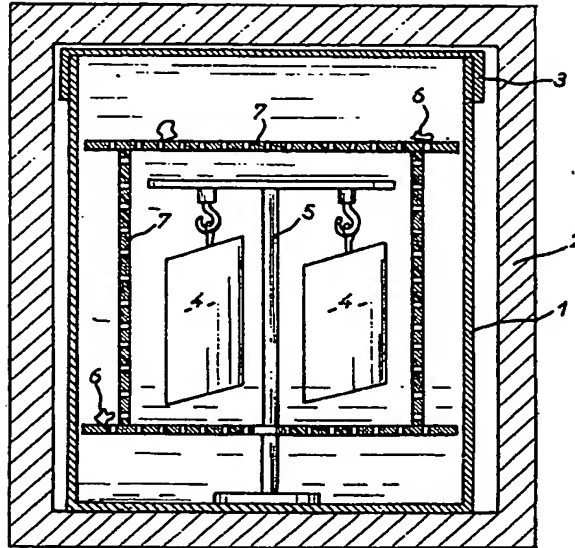


Fig.: 2

